

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12398

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

C08L 23/08

B32B 27/28

27/36

C08K 5/13

5/17

識別記号

C08L 23/08

B32B 27/28

27/36

C08K 5/13

5/17

C08L 23/08

B32B 27/28

27/36

C08K 5/13

5/17

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-184312

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月24日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーエース上階

(72) 発明者 大西 英史

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 北 康司

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 耐久性、熱収縮追随性、耐溶剤性、耐酸素透過性に優れた樹脂組成物及びその用途を提供する。

【解決手段】 エチレン含有量が2.0〜6.0モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が9.0モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)と、J・I・S・K 741-1〜3あるいはJ・I・S・K 676-6.0に従い測定した引張破壊伸びが7.00%以上の熱可塑性樹脂(B)、フェノール系化合物(C)、リン系化合物又はアミン系化合物(D)よりなり、(A)/(B)=9.7〜7.0/3〜3.0(重量比)×[(A)+(B)] 4.00重量部に対して(C)及び(D)がそれぞれ0.05〜5重量部からなる樹脂組成物及びかかる樹脂組成物を少なくとも一層とする積層体。

(71) 出願人 000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル タワーエース上階 (72) 発明者 大西 英史 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内 (72) 発明者 北 康司 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレン含有量が 20～60 モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が 90 モル% 以上のエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A)、J I S K 7113 あるいは J I S K 6760 に従い測定した引張破壊伸びが 700 % 以上の熱可塑性樹脂 (B)、フェノール系化合物 (C)、リン系化合物又はアミン系化合物 (D) を含有してなり、 $(A)/(B) = 9.7 \sim 7.0 / 3 \sim 3.0$ (重量比)、 $[(A) + (B)] 10.0$ 重量部に対して (C) 及び (D) がそれぞれ 0.05～5 重量部であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】 J I S K 7113 あるいは J I S K 6760 に従い測定した引張破壊伸びが 700 % 以上の熱可塑性樹脂 (B) が、ガラス転移温度 (T_g) が 150～25℃、結晶融解熱 (ΔH_u) が 30 J/g 以下の熱可塑性ポリエステルであることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 フェノール系化合物 (C) 及びリン系化合物又はアミン系化合物 (D) が下記条件を満足することを特徴とする請求項 1、2 いずれか記載の樹脂組成物。

4. $0 \leq \alpha \leq 10.0$ [但し、 α は (C) の分子量/融点 (℃) を表す。]

3. $0 \leq \beta \leq 7.0$ [但し、 β は (D) の分子量/融点 (℃) を表す。]

【請求項 4】 請求項 1～3 いずれか記載の樹脂組成物を少なくとも 1 層含むことを特徴とする積層体。

【請求項 5】 積層体が多層チューブまたは多層パイプであることを特徴とする請求項 4 記載の積層体。

【請求項 6】 多層チューブまたは多層パイプが、温水又は熱水循環用、燃料輸送用、インク輸送用、溶剤輸送用のいずれかの多層チューブまたは多層パイプであることを特徴とする請求項 5 記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐久性、耐酸素透過性、熱収縮追随性、耐溶剤性、柔軟性にすぐれた樹脂組成物及び該組成物を用いた積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、温水循環法によるセントラルヒーティング、特にフローヒーティング設備に用いられる温水パイプとしては、鉄製、銅製のパイプが多用されている。しかし、近時は価格面、施工面から鉄製パイプに代えて、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の樹脂組成物が使用されるようになってきた。ところが、かかる樹脂製のパイプの場合、熱交換器、ポンプ等の金属製の部分に腐蝕が認められる場合があり、原因は主として該パイプが耐酸素透過性に劣るため、温水中に浸入した酸素によるものであると考えられている。かかる解決策として特開昭 61-83035 号公報には、

水架橋ポリオレフィン/エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物/水架橋ポリオレフィンの層構成よりなるパイプが記載され、特公平 8-19293 号公報には、エチレン酢酸ビニル重合体ケン化物に、特定のヒンダードフェノール基を有するアミドを含有させた樹脂組成物が記載され、特開平 2-74341 号公報には、エチレン酢酸ビニル重合体ケン化物に、置換フェノール誘導体及び有機亜リン酸化合物又はチオエーテル系化合物の少なくとも 1 種を含有する組成物を少なくとも 1 層とする積層構造をもつ温水循環用パイプが記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら特開昭 61-83035 号公報開示技術では、極度に曲がった部位や、温度変化の激しい部位では、水架橋ポリオレフィンの収縮にエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物が追従できず、長期間の使用中にクラックが発生するという欠点があり、特公平 8-19293 号公報開示技術の樹脂組成物を用いたポリオレフィン系樹脂/該樹脂組成物の積層体からなるパイプや、特開平 2-74341 号公報開示技術では、パイプの耐久性の向上は見られるものの、熱収縮によるクラック発生が押さえられない場合があることが本発明者の検討で判明し、更に詳細に検討するといずれも機械的強度が不安定であり、改善の余地が見られ、これらの課題を解決する耐酸素透過性に優れ、耐久性、熱収縮追随性、耐溶剤性、柔軟性に優れ、上述の如きパイプに有用な樹脂組成物が望まれていたのである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者は、かかる事情に鑑みて鋭意研究した結果、エチレン含有量が 20～60 モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が 90 モル% 以上のエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物

(A)、J I S K 7113 あるいは J I S K 6760 に従い測定した引張破壊伸びが 700 % 以上の熱可塑性樹脂 (B)、フェノール系化合物 (C)、リン系化合物又はアミン系化合物 (D) を含有してなり、 $(A)/(B) = 9.7 \sim 7.0 / 3 \sim 3.0$ (重量比)、 $[(A) + (B)] 10.0$ 重量部に対して (C) 及び (D) がそれぞれ 0.05～5 重量部である樹脂組成物が、耐久性、

耐酸素透過性、熱収縮追随性、耐溶剤性にすぐれ、更に該組成物を用いた積層体が上記欠点を克服しかつ上記用途に有用であることを見だし本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の樹脂組成物を具体的に説明する。本発明で用いるエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A) はエチレン含有量が 20～60 モル%、好ましくは 25～47 モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が 90 モル% 以上、好ましくは 95 モル% 以上のものが使用される。エチレン含有量が 20 モル% 未満

では耐水性が低下し、一方60モル%を越えると耐酸素透過性が悪化する。又、酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%未満では酸素遮断性や耐湿性が低下する。かかるケン化物(A)の中でも、210℃、2160g荷重下で測定したメルトフローインデックス(MFI)が0.5~50g/10min、好ましくは1~35g/10min、更に好ましくは2~15g/10minのものが機械的強度の面で好適に使用される。

【0006】又、該共重合体ケン化物(A)は、更に少量のプロピレン、イソブテン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン、不飽和カルボン酸又はその塩、部分アルキルエステル、完全アルキルエステル、ニトリル、アミド、無水物、不飽和スルホン酸又はその塩等のコモノマーを含んでいても差支えない。

【0007】本発明で用いる熱可塑性樹脂(B)は、JIS-K 7113あるいはJIS-K 6760に従い測定(ポリエチレンの場合はJIS-K 6760、それ以外の場合はJIS-K 7113)した引張破壊伸びが700%以上であることが必要であり、好ましくは、引張破壊伸びが800~1800%、更に好ましくは900~1500%である。引張破壊伸びが700%未満では、(A)と(B)との混合物の柔軟性が不十分となり不適当である。なお本発明の引張破壊伸びは、タンベル形状として2号試験片を用い、引張速度50mm/minにて測定した値を採用している。

【0008】熱可塑性樹脂(B)としては上記の引張破壊伸びを満足するものであれば、特に限定されず、樹脂の種類として具体的には、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アイオノマー等が挙げられるが、好ましくはポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が用いられる。

【0009】かかるポリエステル系樹脂としては、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸やアジピン酸やセバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸等の酸成分の1種又は2種以上と1,6-ヘキサジオール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の炭素数が2~6のアルキレングリコール等のグリコール成分を重縮合して製造されるものである。

【0010】該ポリエステル系樹脂は示差走査型熱量計(昇温速度10℃/分)により測定されたガラス転移温度(Tg)が-150~25℃のものが好ましく、更に-80~-10℃である。また示差走査型熱量計(昇温速度20℃/分)により測定された結晶融解熱(ΔH_u)が30J/g以下が好ましく、更に10~20J/gである。

【0011】該ポリエステル系樹脂のガラス転移温度(Tg)、結晶融解熱(ΔH_u)のコントロールとしてはポリエステル系樹脂の配合組成によりコントロールす

ることができる。即ちガラス転移温度(Tg)は上記の芳香族酸と脂肪族酸の配合比によりコントロールでき、脂肪族酸の比率を上げるとガラス転移温度(Tg)を低下させることができ、また結晶融解熱(ΔH_u)は、結晶性を崩す原料(例えばフタル酸)を増量することにより低下させることができるが、これらに限定はされない。

【0012】フェノール系化合物(C)としては、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]等が挙げられ、これらの中での分子量/融点(℃)の比を α とした時、該 α が、4.0 $\leq\alpha\leq$ 10.0となることが好ましく、具体的にはN,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)($\alpha=4.0$)、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]($\alpha=9.4$)、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]($\alpha=7.4$)が好適に用いられ、 $\alpha<4.0$ や $\alpha>10.0$ の場合は分散性が悪く、機械的物性が低下する場合があるので好ましくない。

【0013】リン系化合物又はアミン系化合物(D)としては、トリフェニルホスファイト、トリス(*p*-ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等のトリアリールホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイトの如きモノアルキルジフェニルホスファイトや、フェニルジイソオクチルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイトの如きジアルキルモノフェニルホスファイト等のアルキルアリールホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト等のリン系化合物や、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリン)-1,3,5-トリ

リアジン、N、N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン等のアミン系化合物が挙げられ、これらの中でも分子量/融点(℃)の比を β とした時、該 β が $3.0 \leq \beta \leq 7.0$ となることが好ましく、具体的にはトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト($\beta=3.5$)、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト($\beta=3.7$)、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン($\beta=6.2$)が好適に用いられ、 $\beta < 3.0$ の場合や $\beta > 7.0$ の場合は分散性が悪く、機械的強度が悪い場合があるので好ましくない。

【0014】本発明の樹脂組成物は上記の(A)～(D)を含有してなるものであるが、かかる(A)、(B)、(C)、(D)の混合割合としては、(A)/(B)=9.7～7.0/3～3.0(重量比)であることが必要で、好ましくは9.5～8.0/5～2.0(重量比)である。(A)/(B)=9.7/3(重量比)より(A)の割合が多いと、柔軟性不十分の為、機械的物性を満足することができず、また、(A)/(B)=7.0/3.0(重量比)より(A)の割合が少ないと相溶性が不良の為、十分な柔軟性を発揮することができず不適である。

【0015】又、[(A)+(B)]100重量部に対して、(C)及び(D)がそれぞれ0.05～5重量部であることも必要で、好ましくは0.05～1重量部である。(C)あるいは(D)が0.05重量部未満では、耐熱性が不十分となり、5重量部を越えると分散性が低下する為、機械的物性が不十分となり不適である。

【0016】上記(A)～(D)からなる樹脂組成物の製造法としては、(A)～(D)を押出機でブレンドする方法が好適に用いられる。該ブレンドは単軸押出機あるいは二軸押出機による熔融ブレンド等が挙げられるが、二軸押出機による熔融ブレンドが好適に用いられる。更に該樹脂組成物を熔融成形法により、ペレット、フィルム、シート、パイプ、チューブ等の成形物とすることも可能で、該熔融成形法としては、押出成形(T-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、熔融紡糸、異型押出等)が主として採用される。熔融成形温度は170～270℃の範囲で行われる。

【0017】又、熔融成形時にはエチレン含量やケン化度が種々異なるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を2種以上併用することも可能である。又、熔融成形時に、(C)、(D)以外の添加剤、安定剤、界面活性剤、架橋性物質(エポキシ化合物、多価金属塩、無機又は有機の多塩酸又はその塩など)補強材としての繊維(ガラス繊維、炭素繊維など)ハイドロタルサイト等を適量配合する事ができる。

【0018】本発明の樹脂組成物は、上述した如く該樹脂組成物のみを単層とする樹脂成形物の製造以外に、本発明のフィルム、シート等の成形物を少なくとも1層とする積層体として実用に供せられることが多い。該積層体を製造するに当たっては、本発明の樹脂組成物より得られたフィルム、シート等の樹脂成形物の層の片面又は両面に他の基材をラミネートするのであるが、ラミネート方法としては、例えば、該成形物(フィルム、シート等)に熱可塑性樹脂を熔融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該組成物あるいは成形物(ペレット等)を熔融押出する方法、該組成物あるいは成形物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には本発明で得られた樹脂成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。

【0019】共押出の場合の相手側樹脂としては直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数4～20の α -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィン樹脂の単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィン樹脂の単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物も共押出可能である。

【0020】積層体の層構成は、本発明で得られた組成物の層をA(A₁, A₂, ...)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をB(B₁, B₂, ...)とすると、フィルム、シート、ボトル状であれば、A/Bの二層構成のみならず、B/A/B、A/B/A、A₁/A₂/B、A/B₁/B₂、B₂/B₁/A/B₁/B₂など任意の組合せが可能である。

【0021】又、共押出の場合、AにB、BにAをブレンドしたり、AやBの少なくとも一方に両層面の密着性を向上させる樹脂を配合することもある。積層体の形状としては任意のものであって良く、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物などが例示され、例えば多層フィルムを製造するには、T-ダイ押出、インフレーション押出等が採用される。例えば、層構成をポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層/接着剤層/ポリオレフィン系樹脂層とする場合は3種5層の共押出成形装置を用い

て、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層/接着剤層/ポリオレフィン系樹脂層とする場合は3種3層の該装置を用いて、温度180~250℃に設定されたダイより共押出した後、チルロール等により冷却し、5層又は3層の積層フィルムを得ることができる。

【0022】本発明においては特に多層チューブ或多層パイプとすることが有用で、かかる多層用途についてより具体的に説明する。本発明の樹脂組成物から多層パイプを製造するには、共押出法と押出コート法等が用いられる。共押出法で多層パイプを製造する場合として、例えば(内側)ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層(外側)の多層パイプを製造する場合、3種3層の共押出成形装置を用いて、温度180~250℃で共押出する。

【0023】実用的な機械強度を有する多層パイプを製造するためには、ポリオレフィン系樹脂層を架橋させる方法が一般的に行われる。架橋の方法としては、熱架橋法、水架橋法、放射線架橋法等が挙げられる。熱架橋法は、押出機中で、過酸化物と反応させることにより架橋させる方法で、使用される過酸化物としては、ケトンパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、アルキルパーエステル等が挙げられる。水架橋法は、加水分解により縮合反応を起こすアルコキシシリル基を有するポリオレフィン系樹脂を用いる。該官能基は加水分解によりシロキサン架橋-Si(OR)₂-O-Si(OR)₂-を形成する。具体的には、水架橋性ポリオレフィン系樹脂を用いて製造した多層パイプのポリオレフィン系樹脂側を水、熱水あるいは水蒸気で処理することで、架橋させることができる。

【0024】放射線架橋は、電子線、γ線、β線等の電離性放射線を照射して行われる。具体的には、多層パイプのポリオレフィン系樹脂部位に放射線を照射して架橋させる。一方押出コート法は、予め製造しておいた基材パイプ上に押出機を用いてコートする方法で、層構成により様々な方法がとられる。例えば、(内側)ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層(外側)の多層パイプを製造する場合、ポリオレフィン系樹脂管に接着剤を介して共押出コートする形式と接着樹脂と本発明の樹脂組成物を順次押出コートするタンデム形式がある。このように複数の押出機を活用すると、任意の構成を有する多層パイプの製造が可能である。この場合も多層パイプの実用強度をもたせるため、予め前述の方法で架橋したポリオレフィン管を用いるのが普通である。なお本願発明の多層パイプは上記の層構成以外にも、(内側)ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/ポリアミド系樹脂/本発明の樹脂組成物層(外側)、(内側)ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/ポリオレフィン系樹脂層/本発明の樹脂組成物層(外側)等の層構成を採ることができ、この時も上記と同様に製造すること

ができる。又、多層チューブも上記に準じて製造することができる。

【0025】上記多層パイプ或多層チューブは、温水又は熱水循環用、燃料輸送用、インク輸送用、溶剤輸送用に用いられる。温水又は熱水循環用として用いる場合の層構成は、(内側)ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層(外側)、(内側)ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層/接着剤層/ポリオレフィン系樹脂層(外側)が好ましく、外径としては10~50mm、厚みは1~5mmが好ましい。各層の厚みはポリオレフィン系樹脂層が1000~5000μm、接着剤層が10~500μm、本発明の樹脂組成物層が10~500μm程度が好ましい。この場合の温水又は熱水の温度としては、40~95℃、通常は50~90℃である。

【0026】燃料輸送用として用いる場合の層構成としては、(内側)ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層(外側)、(内側)ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層/接着剤層/ポリオレフィン系樹脂層(外側)、(内側)本発明の樹脂組成物層/接着剤層/ポリオレフィン系樹脂層(外)が好ましく、外径としては10~50mm、厚みは1~5mmが好ましい。各層の厚みはポリオレフィン系樹脂層が1000~5000μm、接着剤層が10~500μm、本発明の樹脂組成物層が10~500μm程度が好ましい。

【0027】インク輸送用として用いる場合の層構成としては、(内側)ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層(外側)、(内側)ポリオレフィン系樹脂層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層/接着剤層/ポリオレフィン系樹脂層(外側)、(内側)本発明の樹脂組成物層/接着剤層/ポリオレフィン系樹脂層(外)が好ましく、外径としては2~10mm、厚みは0.05~2mmが好ましい。各層の厚みはポリオレフィン系樹脂層が45~2000μm、接着剤層が2~200μm、本発明の樹脂組成物層が2~200μm程度が好ましい。

【0028】溶剤輸送用、燃料輸送用のパイプは自動車のガソリン等の燃料あるいはウォッシャー液等の溶剤の配管(フレキシブルチューブ)に有用であり、インク輸送用のパイプはプリンター等のインク配管(フレキシブルチューブ)等に有用である。

【0029】更に、本発明では、フィルム、シート等の樹脂成形物に他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シートなどを接着剤を用いてラミネートする場合、熱可塑性樹脂以外に任意の基材(紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿条、木質面など)が使用可能である。

【0030】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて更に詳しく説明する。特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を示す。

【0031】実施例1

テレフタル酸60部、アジピン酸40部、1,4-ブタンジオール100部の割合で反応させてポリエステル

(B)を得た。ポリエステル(B)のJIS K7113に従い測定した引張破壊伸びは1200%、ガラス転移温度(T_g)が-25℃、結晶融解熱(ΔH_u)は13J/gであった。次にこのペレット10部に、エチレン含有量3.2モル%、ケン化度99.8モル%、メルトフローインデックス(MFI)が3g/10min(210℃、2.160g)のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)90部、N,N'-ヘキサメチレンビス

(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)〔チバガイギー社製、『イルガノックス1098』〕(C)0.3部とトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト〔チバガイギー社製、『イルガフォス168』〕(D)0.3部よりなる組成物〔(A)/(B)=90/10、[(A)+(B)]

100部に対して(C)及び(D)がそれぞれともに0.3部〕を用いて、二軸押出機30mmφ、L/D=30、供給部の温度210℃、圧縮部、計量部の温度230℃で、吐出量7.0kg/hで溶融混合した。

【0032】得られた樹脂組成物を以下の様に評価し、その結果を表3に示した。

(イ)引張破断伸び
得られた樹脂組成物より、長さ50mm、幅15mm、厚み1.00mmの試験片を作製して、引張速度5.0mm/minにて、引張破断伸び(%)を常温にて5回測定して、平均値(%)、最大値(%)及び最低値(%)を求めた。

【0033】(ロ)耐久性
得られた樹脂組成物より、長さ50mm、幅15mm、厚み1.00mmの試験片を130~150℃の範囲で何点かエージングを行い、引張破断伸びが、元の長さの25%となる時間を求め、更に温度と時間をプロットし *

【0034】(ハ)酸素透過度
3種3層の共押出装置を用いて、外層が上記の樹脂組成物、中間層がカルボン酸変性ポリエチレン(三菱化成社製、460H)、内層が高密度ポリエチレン(三菱化成社製、JV070)F〔外層/中間層/内層=8.0μm/160μm/1760μm〕の多層パイプを共押出法により作製し、100cm長の多層パイプの一端を混合型エポキシ系接着剤で密栓し、もう一端を酸素透過量測定装置(MOCQN社製、OXTRAN10/50)に接続して150℃、3.0時間、恒温槽中で熟処理後測定した。

【0035】(ニ)熱収縮追随性
上記で得られた多層パイプを長さ500mmに切断し、L字型に曲げられるように固定ジグの付いた恒温槽に設置し、温度を5℃と95℃の間で、16サイクル/日で繰り返し変化させ、クラックが折り曲げ部に完全に発生するサイクル数を測定し以下の様に評価した。

○・・・>500.0サイクル
△・・・200.0~500.0サイクル
×・・・<200.0サイクル

【0036】(ホ)耐溶剤性
本発明で得られた樹脂組成物を押出機を用いて、単層フィルム(10cm×10cm×1.00μm)を作製し、ガソリン、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチルにそれぞれ23℃、7日間浸漬した際の重量変化率を測定し、以下の様に評価した。

○・・・すべての溶剤で0.1%未満
×・・・すくなくとも1つの溶剤で0.1%以上

【0037】実施例2~13、比較例1~7
表1、2に示される(A)、(B)、(C)、(D)成分を用いて実施例1に準じて、樹脂組成物を製造した。得られた樹脂組成物を実施例1と同様に評価し、その結果を表3に示した。

【表1】

【表2】

【表3】

【表4】

【表5】

【表6】

【表7】

【表8】

【表9】

【表10】

【表11】

【表12】

【表13】

* て、アレーニウス法により90℃における引張破断伸びが、元の長さの25%となる時間(年)を求めた。

【0034】(ハ)酸素透過度
3種3層の共押出装置を用いて、外層が上記の樹脂組成物、中間層がカルボン酸変性ポリエチレン(三菱化成社製、460H)、内層が高密度ポリエチレン(三菱化成社製、JV070)F〔外層/中間層/内層=8.0μm/160μm/1760μm〕の多層パイプを共押出法により作製し、100cm長の多層パイプの一端を混合型エポキシ系接着剤で密栓し、もう一端を酸素透過量測定装置(MOCQN社製、OXTRAN10/50)に接続して150℃、3.0時間、恒温槽中で熟処理後測定した。

【0035】(ニ)熱収縮追随性
上記で得られた多層パイプを長さ500mmに切断し、L字型に曲げられるように固定ジグの付いた恒温槽に設置し、温度を5℃と95℃の間で、16サイクル/日で繰り返し変化させ、クラックが折り曲げ部に完全に発生するサイクル数を測定し以下の様に評価した。

○・・・>500.0サイクル
△・・・200.0~500.0サイクル
×・・・<200.0サイクル

【0036】(ホ)耐溶剤性
本発明で得られた樹脂組成物を押出機を用いて、単層フィルム(10cm×10cm×1.00μm)を作製し、ガソリン、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチルにそれぞれ23℃、7日間浸漬した際の重量変化率を測定し、以下の様に評価した。

○・・・すべての溶剤で0.1%未満
×・・・すくなくとも1つの溶剤で0.1%以上

【0037】実施例2~13、比較例1~7
表1、2に示される(A)、(B)、(C)、(D)成分を用いて実施例1に準じて、樹脂組成物を製造した。得られた樹脂組成物を実施例1と同様に評価し、その結果を表3に示した。

【表1】

【表2】

【表3】

【表4】

【表5】

【表6】

【表7】

【表8】

【表9】

【表10】

【表11】

【表12】

【表13】

【表14】

【表15】

【表16】

【表17】

【表18】

【表19】

【表20】

【表21】

11				12			
実施例10	32	99.8	3.0	①	1200	-25	13
実施例11	32	99.8	3.0	①	1200	-25	13
実施例12	32	99.8	3.0	①	1200	-25	13
実施例13	32	99.8	3.0	①	1200	-25	13
比較例1	32	99.8	3.0	①	1200	-25	13
比較例2	32	99.8	3.0	①	1200	-25	13
比較例3	32	99.8	3.0	①	1200	-25	13
比較例4	32	99.8	3.0	①	1200	-25	13
比較例5	32	99.8	3.0	①	1200	-25	13
比較例6	32	99.8	3.0	①	1200	-25	13
比較例7	32	99.8	3.0	①	600	-25	13

①: ポリエステル (テレフタル酸 60 部、アジピン酸 40 部、1, 4-ブタンジオール 100 部よりなる)

②: EP ラバー (日本合成ゴム社製、『EP01P』)

③: EVA (三井デュポンポリケミカル社製、『P-2805』)

④: LLDPE (三菱ポリエチレン社製、『UF240』)

【0038】

* * 【表2】

(C)				(D)			
種類	添加量	α *		種類	添加量	β *	
	(部)				(部)		
実施例1	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	3.5	
実施例2	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	3.5	
実施例3	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	3.5	
実施例4	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	3.5	
実施例5	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	3.5	
実施例6	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	3.5	
実施例7	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	3.5	
実施例8	⑤	0.3	4.0	⑧	0.3	6.0	
実施例9	⑥	0.3	5.9	⑦	0.3	3.5	
実施例10	⑤	0.3	3.0	⑦	0.3	3.5	
実施例11	⑤	0.3	10.0	⑦	0.3	3.5	
実施例12	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	2.0	
実施例13	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	8.0	
比較例1	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	3.5	
比較例2	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	3.5	
比較例3	⑤	0.03	4.0	⑦	0.3	3.5	
比較例4	⑤	0.3	4.0	⑦	0.03	3.5	
比較例5	⑤	6.0	4.0	⑦	0.3	3.5	
比較例6	⑤	0.3	4.0	⑦	6.0	3.5	
比較例7	⑤	0.3	4.0	⑦	0.3	3.5	

* α = (C) の分子量 / (C) の融点 (°C)

β = (D) の分子量 / (D) の融点 (°C)

⑤: N, N-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-*o*-ヒドロキシナマミド)

(チバガイギー社製、『イルガノックス1098』)

⑥: 3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン

(旭電化社製、『アデカスタブAO-80』)

⑦: トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト

(チバガイギー社製、『イルガノフォス168』)

⑧: アミン系化合物 (旭電化社製、『アデカスタブLA-57』)

【0039】

* * 【表3】

	(イ) 引張破断伸び			(ロ)	(ハ)		(ニ)	(ホ)
	平均値	最低値	最大値		初期値	30日後	熱収縮	耐溶剤
	(%)	(%)	(%)	(年)	(cc/m ² ・24hr)		追従性	性
実施例1	312	287	321	58	0.0002	0.0003	○	○
実施例2	347	320	355	62	0.0003	0.0004	○	○
実施例3	420	411	429	52	0.0002	0.0003	○	○
実施例4	343	320	354	53	0.0002	0.0002	○	○
実施例5	308	288	322	58	0.0002	0.0003	○	○
実施例6	290	274	311	54	0.0002	0.0003	○	○
実施例7	336	308	352	63	0.0002	0.0003	○	○
実施例8	325	306	343	50	0.0002	0.0003	○	○
実施例9	288	281	290	56	0.0002	0.0003	○	○
実施例10	237	211	301	45	0.0002	0.0004	○	○
実施例11	301	263	352	41	0.0002	0.0005	○	○
実施例12	313	251	353	46	0.0002	0.0005	○	○
実施例13	291	255	342	40	0.0002	0.0005	○	○
比較例1	154	98	228	36	0.0002	0.0012	×	○
比較例2	211	71	281	27	0.0003	0.0024	△	○
比較例3	295	285	302	39	0.0002	0.0008	○	○
比較例4	301	290	307	28	0.0002	0.0006	○	○
比較例5	241	211	275	36	0.0002	0.0005	○	×
比較例6	253	208	306	41	0.0002	0.0006	○	×
比較例7	206	107	281	45	0.0002	0.0006	×	○

【0040】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A)、熱可塑性樹脂 (B)、フェノール系化合物 (C)、リン系化合物又はアミン系化合物 (D) を特定の組成比で含有しているので耐久

※性、熱収縮追従性、耐溶剤性、耐酸素透過性に優れ、かかる樹脂組成物を少なくとも1層とする積層体は、温水又は熱水循環用、燃料輸送用、インク輸送用、溶剤輸送用のチューブ、パイプ等の用途にも有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 0 8 K 5/49

C 0 8 K 5/49

C 0 8 L 23/26

C 0 8 L 23/26

67/00

67/00